

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА САПРОПЕЛЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МАЛЫХ ОЗЕР ОБЬ-ИРТЫШСКОГО МЕЖДУРЕЧЬЯ

В.Д. Страховенко^{1,2}, О.П. Таран³, Н.И. Ермолаева⁴

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

³ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5, Россия

⁴ Институт водных и экологических проблем СО РАН, 656058, Барнаул, ул. Молодежная, 1, Россия

На юге Западной Сибири расположено более 20 тыс. озер, для которых характерны процессы накопления сапропелей. Цель работы — комплексное геохимическое исследование 10 сапропелевых озерных систем: геохимическая характеристика озерных вод, гидробиологический анализ, а также анализ сапропелей (фазовый и химический анализ неорганического вещества и элементный анализ органического вещества).

Геохимический ландшафт и слабопроточный режим вод малых озер Сибири создают благоприятные условия массового развития живых организмов. Анаэробная среда на границе фаз вода—осадок способствует захоронению органического вещества на фоне механического накопления терригенного материала. На основании полученных результатов сапропели классифицированы с учетом химического и минерального состава на: органический, органокремнеземистый, органокarbonатный, carbonатно-кремнеземисто-органический и carbonатно-кремнеземистый. Сапропелевые илы наследуют содержания элементов в почвах и почвообразующих породах, но присутствие в осадке значительных количеств органического вещества определяет более низкие их концентрации относительно их содержаний в почвах водосборных площадей (за исключением U, Cd, Hg и Ca, Sr, Mn). Выявлено биохимическое образование пирита и кальцита в донных отложениях озер. Образование в сапропелевых отложениях озер Барчин, Бергуль, Канкуль, Иткуль кальцита определяет в них высокие концентрации Ca, Sr, Mn, Mg. Сравнительный анализ данных по анионному составу вод в сопоставлении с органоминеральным составом сапропелей показал, что малозольный биогенный сапропель образуется в озерах, в водах которых присутствует значительное количество растворенного органического вещества и среди анионов доминирует HCO_3^- . Влияние катионного состава вод (натрия, кальция, магния) на состав сапропеля не выявлено. В связи с этим наиболее перспективными сапропелевыми озерными системами являются озера Канкуль, Качкульня, Бергуль, Барчин, Камбала.

Геохимия, малые озерные системы Сибири, сапропель, минерализация озерных вод, макро- и микроэлементы.

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE SAPROPEL SEDIMENTS OF SMALL LAKES IN THE OB'-IRTYSH INTERFLUVE

V.D. Strakhovenko, O.P. Taran, and N.I. Ermolaeva

More than 20,000 lakes with sapropel sediments are located in southern West Siberia. The work is aimed at an integrated geochemical study of ten sapropel lake systems: a geochemical description of the lake waters, hydrobiological analysis, and analysis of the sapropels (phase and chemical analyses of inorganic matter and elemental analysis of organic matter). The geochemical landscape and low-flow regime of the waters of Siberian small lakes favor massive growth of living organisms. The anaerobic medium at the water-sediment boundary promotes the burial of organic matter as terrigenous material builds up. Based on the results, the sapropels are classified by chemical and mineral compositions into organic, organic siliceous, organic carbonate, organic carbonate-silica, and carbonate-siliceous. The sapropels inherit the contents of elements in soils and parental rocks, but the presence of considerable amounts of organic matter in the sediment determines their lower contents with respect to those in the soils of water catchment areas (except U, Cd, Hg, Ca, Sr, and Mn). Biochemical formation of pyrite and calcite is observed in the lake bottom sediments. The calcite formation in the sapropel sediments of Lakes Barchin, Bergul', Kankul', and Itkul' determines their high Ca, Sr, Mn, and Mg contents. Comparison of data on the anion composition of the waters and the organic and mineral compositions of the sapropels has shown that the formation of low-ash biogenic sapropel takes place in lakes whose waters contain a considerable amount of dissolved organic matter and in which HCO_3^- is a predominant anion. No effect of the cation composition of the waters (Na, Ca, and Mg) on the sapropel composition has been detected. Therefore, Lakes Kankul', Kachkul'nya, Bergul', Barchin, and Kambala are the sapropel lake systems with the highest potential.

Geochemistry, small lake systems of Siberia, sapropel, salinity of lake water, rock-forming and trace elements

ВВЕДЕНИЕ

На юге Западной Сибири расположено более 20 тыс. озер разного размера, водного режима, солености и т.п., для которых характерны процессы накопления сапропелей, приобретающие в последнее время для многих водоемов прогрессирующий характер. Сапропель — органоминеральные донные отложения пресноводных и солоновато-водных водоемов, формирующиеся в результате биохимических, микробиологических, механических процессов из остатков отмирающих растительных и животных организмов и привносимых в водоемы органических и минеральных примесей. В составе сапропелевых отложений выделяют составляющие: органическую, минеральную, водную и биологически активную. По происхождению частицы, входящие в состав донных отложений, бывают терригенные (приносимые временным и постоянным водостоком, ветром или поступающие от разрушения берегов), хемогенные (образующиеся при химических процессах) и биогенные (связанные с биологическими процессами, главным образом остатки отмерших организмов). Основными факторами, определяющими тип осадков, являются физико-географические условия среды и скорость осадкообразования, минеральный и химический составы абиогенного и биогенного материала [Страхов и др., 1962; Холодов, 2006; Курзо и др., 2012; и др.]. В гумидных обстановках на фоне основного механического процесса накопления терригенного материала реализуется сапропелевый тип осадконакопления.

Научные исследования русских сапропелей начались в первые годы советской власти и активно проводились в Академии наук СССР до 1960 г. Сапропелевый комитет был основан в июне 1919 г., под руководством В.И. Вернадского. Целью деятельности этого комитета являлось комплексное исследование важного типа горючих ископаемых — сапропелитов (сапропелевых углей и связанных с ними образований.) В 1932 г. был создан Сапропелевый институт, возглавлявшийся сначала Н.Д. Зелинским, а затем В.В. Челинцевым и И.М. Губкиным. Однако открытие и разработка богатых нефтяных месторождений в России приостановили развитие методов химической переработки сапропелей [Лопух, Якушко, 2011].

Сложность их строения и происхождения объясняет многообразие классификаций и типологических характеристик сапропелей. В зависимости от соотношения минеральной и органической составляющих, их состава сапропели подразделяют на типы, виды и др. [Страхов и др., 1954; Лопотко, 1986; Штин, 2005; Курзо и др., 2012; и др.].

В настоящее время в силу специфики экономических условий вновь возродился интерес к исследованию и практическому применению сапропелей. Сапропели являются ценным органоминеральным сырьем для различных отраслей народного хозяйства, поэтому изучаются исследователями различных специальностей (биологами, экологами, химиками, геологами и технологами). В последнее время найдены технологические решения, позволяющие высокоэффективно использовать сами сапропели, а также жидкие и твердые продукты их переработки в различных отраслях экономики [Плаксин, Кривонос, 2007; Kleinert, Barth, 2008; Кривонос, 2012; и др.]. Актуален вопрос о научно обоснованном освоении запасов сапропелей, под которым подразумевается наиболее их эффективное использование, не приводящее к резким изменениям природно-ресурсного потенциала озер. Для решения этого вопроса необходимы комплексные биогеохимические исследования круговорота веществ в сапропелевых озерных системах. Современное состояние изученности геохимии сапропелей Сибири значительно отстает от масштабов и результатов изучения этой проблемы для сапропелевых залежей европейской части России, Канады и других регионов мира.

Все это и определило цель данной работы — комплексные биогеохимические исследования сапропелевых озерных систем Обь-Иртышского междуречья для последующего научного обоснования их рационального освоения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования работы послужили 10 озерных систем, расположенные территориально в пределах Барабинской и Кулундинской равнин. Озера Иткуль, Качкульня, Канкуль, относятся к Иткульской межгривно-лощинной системе озер, расположенной в Каргат-Чулымском междуречье [Зятькова, Лесных, 2004]. Озера Барчин, Бергуль, Камбала, Ярголь принадлежат к Омь-Тартаско-Васюганской межгривно-лощинной системе озер. Озера Кротовая Ляга, Кусган, Куклей принадлежат к Карасукско-Баганской межгривной системе озер и расположены в пределах Кулундинской плосковолнистой равнины, с ковыльно-разнотравными степями, развитыми на южных черноземах с солонцами и солончаками. Берега озер в основном сложены засоленными и осолоделыми почвами, суглинками или заболочены. Материнскими породами для почв водосборных площадей озер являются суглики, озерно-аллювиальные глинистые отложения. Следует обратить внимание на то, что осадочные почвообразующие породы Западно-Сибирской низменности уже хорошо гомогенизированы, так как сформировались в результате выветривания горных пород в областях сноса (в основном Алтае-Саянс-

кой складчатой области), неоднократного перемещения его продуктов и переотложения их совместно с древними осадочными отложениями. Нивелирование химического состава верхних горизонтов почв Западной Сибири продолжается в процессе их формирования [Гавшин, Захаров, 1991; Страховенко, 2011]. Существенное влияние на высокое накопление растворенного органического вещества в озерах лесостепных и степных ландшафтов Барабы оказывает характер рельефа [Савченко, 1997]. Водосборами большинства озер являются склоны грив, и в кратковременные периоды стока озера быстро обеспечиваются всеми необходимыми элементами биогенного питания. Все исследуемые озера относятся по площади акватории к малым, максимальная глубина воды в озерах не превышает 4 м.

Отбор проб компонентов озерных систем выполнен в мае 2012 г. (21 проба воды, 227 проб донных осадков, 144 пробы почв, 20 проб биоты). Донные отложения отобраны пробоотборником цилиндрическим с вакуумным затвором конструкции НПО Тайфун (диаметр 82 мм, длина 50 см), позволяющим извлекать илистые сильнообводненные и песчаные осадки. Керн донных отложений отбирался в каждом озере в 200—300 м от берега при глубине воды от 1.5 до 2.5 м. Керн делился поинтервально с шагом 3 см на глубину разреза донных осадков до 100 см (от 20 до 25 проб в колонке). На месте отбора проб производился визуальный осмотр, описание объектов исследования, оперативный анализ нестабильных параметров растворов: температуры, pH, Eh, концентрации кислорода и фиксирование сульфид-иона. Осадок взвешивали на месте опробования, в лаборатории высушивали до воздушно-сухого состояния, снова взвешивали и далее изучали комплексом методов. Аналитические работы выполнены в аккредитованной лаборатории геохимии ИГМ СО РАН по аттестованным методикам. Точность анализа подтверждена выполнением государственных стандартных образцов почв и донных отложений.

В данной работе макро- (Al, Fe, Ca, Mg, K, Na) и микроэлементный состав (Cd, Pb, Cu, Zn, Mn, Cr, Ni, Co, V, Hg, Be, Ba, Sr, Li) озерных вод и сапропелей определялся атомно-абсорбционным методом с использованием пламенных и электротермических методов атомизации (Solaar M6, Thermo Electron Corporation) (аналитики Л.Д. Иванова, Л.Н. Букреева). Минеральный состав исследовался методом рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (аналитик Э.П. Солотчина). Изучение морфологии, фазового и химического состава образцов сапропеля проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 TESCAN.

Анионный состав озерных вод (концентрации нитратов, хлоридов, бромидов, фторидов) определялся методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием системы ВЭЖХ Prominence 20 LC (Shimadzu, Япония) с кондуктометрическим детектором, колонка Star-Ion A300 10 × 4.6 мм (Phenomenex, США), элюент: 1.7 ммоль/л NaHCO₃/1.8 ммоль/л Na₂CO₃, скорость потока 1.5 мл/мин. Содержание гидрокарбонатов анализировали методом потенциометрического титрования с использованием автоматического титратора АТП-02 (Аквилон, Россия) по методике ПНД Ф 14.2.99-97. Элементный анализ образцов сапропелей на содержание C, H, O, N и S выполнялся методом термического анализа на приборе Vario EL Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Germany) в Институте катализа СО РАН.

Во всех изученных озерах на разделе вода—дно образуется густая суспензия, постепенно переходящая в жидкий сапропель. Влажность верхних слоев осадка (до глубины 20—40 см) составляет 98—95 %. Согласно литературным данным, именно этот слой изобилует бактериями, микрофлорой. В нем происходят процессы гидратации и окисления органического вещества, взаимодействия между коллоидами, укрупнения частиц, их слипания и коагуляции, растворения и осаждения новообразованных твердых фаз [Моисеенко и др., 2006; Никаноров Страдомская, 2006; и др.]. Здесь же активно протекают различные микробиологические процессы [Левшенко, 1981; Ермолаев и др., 1991; Борзенко, Замана, 2008; и др.].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По значению минерализации воды исследуемые озера изменяются от пресных (оз. Ярголь) до солоноватых (озера Канкуль, Иткуль, Куклей, Кротова Ляга, Кусган) (табл. 1). Воды всех озер щелочные: от слабощелочных со значениями pH 8.4 (для оз. Ярголь) до щелочных pH 9.3 (для озер Качкульня и Камбала). Воды большей части низкоминерализованных озер (Качкульня, Бергуль, Камбала и Куклей), а также солоноватого оз. Иткуль гидрокарбонатно-натровые, озер Брачина и Ярголь гидрокарбонатно-натрово-магниевого, по классификации О.А. Алекина [Алекин, 1970]. Состав солоноватых вод озер Канкуль, Кротова Ляга может быть отнесен к хлоридно-карбонатно-натровому, оз. Кусган — к хлоридно-сульфатно-натровому. В изучаемых озерах с увеличением минерализации воды происходит относительный рост содержания ионов HCO₃⁻ → SO₄²⁻ → Cl⁻, но при увеличении минерализации до 0.1 % и выше в составе воды к преобладающему HCO₃⁻ иону, добавляется не сульфат-ион SO₄²⁻, а хлорид-ион Cl⁻. Среди катионов во всех озерах преобладает Na⁺, и к нему с увеличением солености чаще всего добавляется Mg²⁺. Соотношение Ca/Mg в водах изученных озер меньше единицы. Исключение составляют воды озер Камбала и Ярголь, в которых это соотношение равно 1.3, т.е. во всех водах наблюдается дефицит ионов кальция.

Таблица 1.

**Физико-химические параметры, содержание макроэлементов
и общего органического углерода (ООУ) в водах озер**

Озеро	pH	Eh, мВ	ООУ	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Минер., г/л
			мг/л								
Канкуль	9.0	366	12.6	631.4	495.4	485.2	163	60	630	15.7	2.48
Качкуля	9.3	243	13.7	429.2	37.5	71.6	39	30	201	6.5	0.81
Иткуль	8.9	280	3.3	934.8	32.3	344.8	102	22	397	15.9	1.85
Бергуль	8.9	340	6.6	313.3	12.2	15.4	39	25	73	14.3	0.49
Барчин	8.9	320	26.6	312.9	27.5	23.9	39	28	124	12.5	0.57
Камбала	9.3	333	16.5	227.2	45.6	86.3	32	40	93	8.6	0.53
Ярголь	8.4	332	11.0	327.3	3.3	17.0	20	25	81	23.4	0.50
Куклей	9.0	320	8.0	367.1	57.5	257.0	48	27	236	43.8	1.04
Кротовая Ляга	8.8	308	0.8	512.4	278.3	249.6	63	59	235	18.2	1.42
Кусган	8.5	308	6.8	356.8	554.9	383.9	98	85	320	28.4	1.83

Гидробиологическими исследованиями многих авторов показана особая роль Ca²⁺ в стабильном развитии гидробионтов. Живые организмы активно извлекают и концентрируют кальций [Водоемы..., 1999]. Дефицит кальция в изученных водах озер можно объяснить отбором проб в мае, когда наблюдается первый максимум развития фитопланктона. Отмечаются изменения не только в значении общей минерализации вод, но и в соотношениях основных ионов. Так, например, состав воды оз. Бергуль в 1975 г. был отнесен к гидрокарбонатно-сульфатно-натриевому; в 1982 г. — к гидрокарбонатно-кальцево-магниевому; в 2012 г. — к гидрокарбонатно-натровому [Савченко, 1997; Водоемы..., 1999; и др.]

Исследованные озера по характеру биологического вклада в формирование сапропелей делятся на следующие типы: планктоногенные (Бергуль, Барчин), макрофитогенные (Качкуля, Ярголь) и смешанные (Канкуль, Иткуль, Камбала, Кротовая Ляга, Кусган, Куклей) [Караваев и др., 1964; Заславский, 1993]. Площадь зарастания изученных водоемов макрофитами составляет от 1 до 60 %. В преимущественно планктоногенных озерах макрофиты занимают обычно 1—2 % площади водоема. В макрофитогенных (оз. Ярголь) планктон, как правило, разрежен и высоких показателей продукции не дает (табл. 2).

В фитопланктоне выявлены водоросли из отделов Cyanophyta, Chrysophyta, Bacillariophyta, Cryptophyta, Dinophyta, Euglenophyta, Chlorophyta, Xanthophyta. Преобладающими группами в большинстве озер синезеленые и зеленые водоросли *Aphanizomenon flos-aquae*, *Gloeocapsa minima*, *Aphanothece clatratha*, *Microcystis pulverea*, *Anabaena flos-aquae*, *A. hassalii*, *Merismopedia tenuissima*, *Lynghya contorta*, *Monoraphidium griffithii*, *Binuclearia lauterbornii*, *Chlamydomonas conferta*. Численность фитопланктона колебалась от 0.4 до 66.5 млн кл./л [Ермолаев, 2009; Митрофанова, 2010]. Валовая первичная продукция колебалась от 0.62 до 1.38 мг O₂/л·ч.

В зоопланктонном сообществе исследованных пресных сапропелевых озер доминируют, создавая основу продукции и биомассы, *Brachionus angularis* Gosse, *Keratella quadrata quadrata* (Müller), *Notholca acuminata acuminata* (Ehrb.), *Chydorus sphaericus* (Müller), *Daphnia longispina* Müller, *Daphnia pulex* (De Geer), *Cyclops vicinus* Uljanin, *Mesocyclops leuckarti* Claus, *Eudiaptomus graciloides* Lill. В разных озерах годовая продукция зоопланктона колеблется в литоральной зоне от 45 до 330 тыс. мг/м³ в год. Зоопланктон, отфильтровывая фитопланктон и бактерии, выделяет пеллетный материал — фекалии, упакованные в плотную оболочку. Анализ полученных с помощью седиментационных ловушек данных выявил, что вклад пеллет зоопланктона в общий поток сухого вещества в озерах составляет 1.5—2.0 г/м²·сут., вклад отмирающей биомассы зоопланктона — 0.1—3.5 г/м²·сут., вклад фитопланктона — 0.4—11.5 г/м²·сут., вклад макрофитов — 0.24—1.7 г/м²·сут. В целом вклад биоты в седиментационный поток составляет 10—12 %. Остальные составляющие баланса — перезахоронение детрита прошлых лет (ресуспендированная детритная взвесь), аллохтонный сток органического вещества с водосбора и минеральная составляющая. По результатам многолетних исследований, вкладом зообентоса можно пренебречь, пос-

Таблица 2.

**Показатели сырой биомассы гидробионтов (минимальные и максимальные)
в исследованных озерах с различным типом формирования сапропеля**

Тип формирования сапропеля	Фитопланктон	Зоопланктон	Бентос	Макрофиты	% зарастания макрофитами
	г/м ³		г/м ²		
Макрофитогенные	2.6—4.0	0.3—4.3	4.5—7.3	2140—5260	60
Планктоногенные	19.2—33.9	7.5—27.6	0.7—5.0	0—370	1
Смешанного типа	6.0—12.4	2.8—13.3	0.2—3.7	216—1250	15

кольку основную биомассу летнего макрозообентоса составляют личинки насекомых, имаго которых, покидая водоем, выносят из него биомассу [Безматерных, 2005].

Активно участвуют в образовании сапропелей микроорганизмы. В исследованных озерах широко распространены как бактерии рода *Sphaerotilus*, активно восстанавливающие железо, так и сульфат-восстанавливающие эубактерии, которым принадлежит ведущая роль в образовании сероводорода в природе, в отложении сульфидных минералов. Пирит обнаружен во всех сапропелевых илах изученных озер.

Исследован элементный состав органического вещества сапропеля (табл. 3). Общее содержание органического вещества изменяется от 88 % (для оз. Качкульня) до 11 % (оз. Кротовая Ляга). На основании общего содержания органического вещества сапропели классифицированы по типам.

Данные силикатного анализа минеральной составляющей сапропелевых отложений озер приведены в табл. 4. Потери при прокаливании (п.п.п.), которые изменяются от 86.17 % в сапропеле оз. Кач-

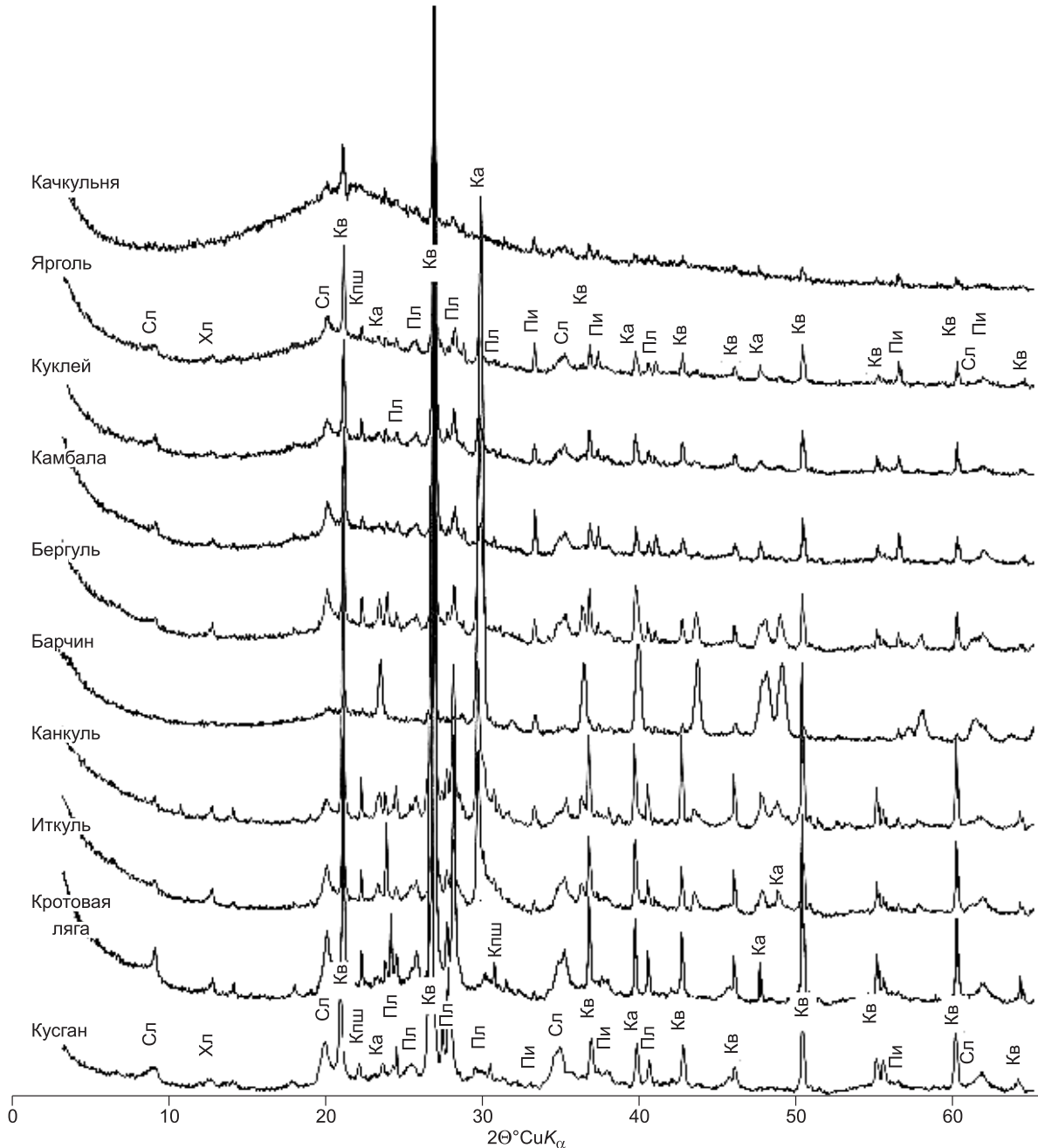


Рис. 1. Дифрактограммы донных отложений озер.

Кв — кварц; Ка — кальцит; Пл — плакиоклаз; Кпш — калиевый полевой шпат; Сл — слюда; Хл — хлорит; Пи — пирит.

Таблица 3. Элементный (CHNOS) состав органического вещества сапропелей, %

Озеро	C	H	O	N	S	Σ	Тип сапропеля
Качкуляня	43.26	5.05	32.16	3.01	4.6	88.1	Органический
Барчин	22.75	3.27	18.59	1.99	3.2	49.8	Органокарбонатный
Ярголь	34.99	4.58	26.73	3.23	2.4	71.9	Органокремнеземистый
Куклей	28.09	3.86	21.29	2.49	2.2	57.9	»
Камбала	26.69	3.73	28.02	1.8	2.3	62.5	»
Бергуль	17.96	2.56	21.61	1.60	2.0	45.7	Карбонатно-кремнеземисто-органический
Иткуль	7.34	1.33	13.25	0.49	1.1	23.6	Карбонатно-кремнеземистый
Канкуль	7.28	1.04	12.77	0.45	1.2	22.7	»
Кротовая Ляга	2.33	0.97	6.93	0.24	0.7	11.1	Минеральный ил
Кусган	4.71	1.88	10.57	0.47	1.3	18.9	»

Таблица 4. Химический состав (%) минеральной части сапропелей (потери при прокаливании — на воздухе при 900 °С)

Озеро	П.п.п., %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
Качкуляня	86.2	5	1.2	0.8	1.4	2.6	0.3	0.2	0.1	1.8
Барчин	59.9	11	1.7	1.0	1.4	19.8	0.3	0.3	0.2	3.0
Ярголь	69.9	17	4.0	2.3	0.8	3.0	0.4	0.8	0.2	0.5
Куклей	58.4	26	5.8	2.2	1.4	3.1	0.7	1.1	0.3	0.4
Камбала	48.7	34	6.8	3.6	1.3	2.6	0.5	1.2	0.2	0.2
Бергуль	41.7	31	7.4	3.5	1.8	9.3	0.6	1.3	0.2	2.1
Иткуль	22.4	45	10.4	4.4	3.5	8.5	1.1	1.9	0.2	1.0
Канкуль	19.2	50	7.6	2.7	2.4	11.6	1.4	1.4	0.2	2.0
Кротовая Ляга	13.5	59	13.7	4.9	1.8	1.2	1.2	3.0	0.1	0.1
Кусган	14.7	56	13.7	5.5	1.9	1.7	1.1	3.1	0.1	0.3

куляня до 13.5 % в сапропеле оз. Кротовая Ляга, могут быть использованы для оценки содержания органического вещества в сапропеле.

Суммарное содержание органического вещества для большей части озер оказалось несколько выше (см. табл. 2), чем оценивалось по потерям при прокаливании (см. табл. 3), что может объясняться вкладом некоторых минералов (карбонатов, сульфидов) и остаточной воды в общее содержание органо-генных элементов. Основную часть макроэлементного состава минеральной части сапропелей составляют оксиды кремния (59—5 %), алюминия (13.7—1.2 %), кальция (19.8—1.2 %) и иногда железа (5.5—0.8 %). Содержания кремнезема, входящего в состав кварца и других породообразующих минералов может меняться в широком диапазоне. Содержания алюминия, калия, натрия изменяются пропорционально, что отражает, скорее всего, их единый источник. Кальций и магний могут быть как биогенного, так и терригенного происхождения. Поэтому было проведено изучение минерального состава осадка методом рентгенофазового анализа.

Дифрактограммы сапропелей практически всех озер имеют гало с максимумом в области 20° 2Θ CuK_α, интенсивность которого коррелирует с величиной суммарного содержания органического вещества в осадке (рис. 1). Минеральная часть донных отложений озер Качкуляня, Ярголь, Куклей представлена главным образом кварцем и малой примесью пирита, плагиоклаза, слюды и хлорита. В сапропелях оз. Барчин существенно доминирует низко-Mg кальцит (~ 80 %), в подчиненных количествах обнаружены кварц ~ 10 %, пирит ~ 5 %, арагонит ~ 3 %, плагиоклаз (следы), что соответствует высокому содержанию в осадке CaO (19.8 %), при содержании SiO₂ (11 %) на фоне низких значений алюминия, калия, натрия. В оз. Камбала минеральная часть представлена в основном кварцем с малой примесью слюды, пирита, полевых шпатов и хлорита, что соответствует высоким содержаниям SiO₂ (34 %), Al₂O₃ (6.8 %), а также калия, магния и кальция. В донных осадках озер Канкуль, Иткуль, Бергуль, Кротовая Ляга, Кусган доминируют кварц, полевые шпаты и Mg-кальцит, присутствуют пирит, слюды, хлорит. В этих сапропелях на фоне высоких содержаний SiO₂ (от 46 до 59 %), отмечаются высокие содержания CaO (до 11.6 %). Значительное сходство дифрактограмм разных озер обусловлено сходством терригенной составляющей осадков (преобладание кварца и полевых шпатов), связанным с однородным составом почвообразующих пород.

Таблица 5. Средние содержания микроэлементов (мг/кг) в донных осадках озер

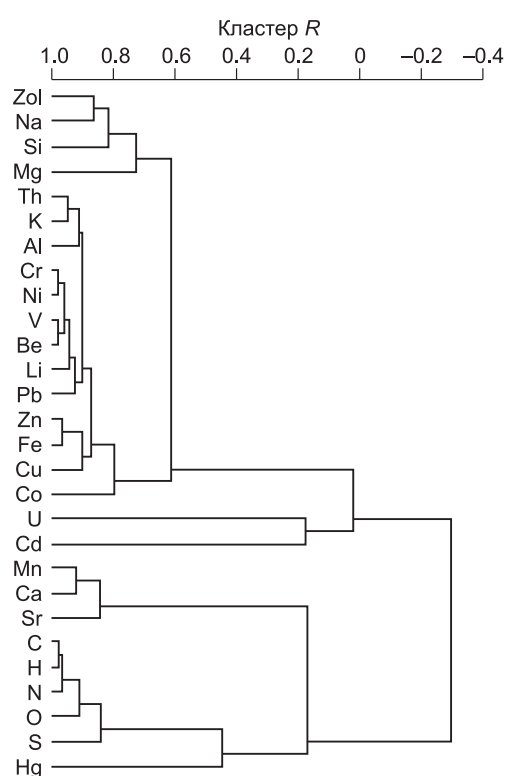
Сапропель	Cd	Pb	Cu	Zn	Cr	Ni	Co	Hg	Be	Li	V	Th	U
Качкульня	0.14	6	13	29	20	9	4	0.03	0.3	3	13	0.8	3.0
Барчин	0.13	4	9	36	19	9	3	0.03	0.4	7	14	1.0	3.4
Ярголь	0.21	5	15	57	33	18	6	0.01	0.7	8	36	4.0	4.0
Куклей	0.25	12	25	65	43	27	7	0.03	1.2	16	59	6.5	2.9
Камбала	0.24	8	26	64	52	28	8	0.03	1.1	14	48	5.4	2.0
Бергуль	0.14	10	19	59	41	25	10	0.03	1.0	17	41	3.3	2.6
Иткуль	0.14	13	27	76	66	40	13	0.01	1.7	30	77	6.3	2.7
Канкуль	0.16	10	19	52	45	27	9	0.02	1.2	22	52	4.2	2.5
Кротовая Ляга	0.13	13	24	64	53	27	7	0.02	1.6	22	63	7.8	3.6
Кусган	0.31	15	28	80	64	41	11	0.02	2.0	32	92	8.6	3.8
Усредненные значения по донным осадкам Сибири	0.14±0.09	18±8	22±10	52±32	52±23	32±12	11±4	0.07±0.04	1.3±1.1	18±15	48±26	5.0±4.4	2.9±2.6

Примечание. Среднее арифметическое ± стандартное отклонение.

На основании этих результатов сапропели классифицированы с учетом химического и минерального состава на органический, органокремнеземистый, органокарбонатный, карбонатно-кремнеземисто-органический и карбонатно-кремнеземистый (см. табл. 3).

Сравнительный анализ данных по анионному составу вод в сопоставлении с органоминеральным составом сапропелей показал, что малозольный биогенный сапропель образуется в озерах, в водах которых присутствует значительное количество растворенного органического вещества и среди анионов доминирует HCO_3^- . Влияние катионного состава вод (натрия, кальция, магния) на состав сапропеля не выявлено. В связи с этим наиболее перспективными для освоения сапропелевыми озерными системами являются озера Канкуль, Качкульня, Бергуль, Барчин, Камбала.

Свободная вода, входящая в состав сапропеля (влажность изученных сапропелей варьируется от 68 до 97 %), является средой для протекания микробиологических и связанных с ними физико-химических процессов, в результате которых в сапропелях накапливаются многие микроэлементы. Изучен микроэлементный состав сапропелевых отложений (табл. 5).



Содержания микроэлементов в сапропелях разных озер различаются, но остаются в пределах одного стандартного отклонения относительно средних значений для донных отложений Сибири, т.е. находятся на уровне значений регионального фона [Страховенко, 2011].

Для обработки аналитических данных силикатного, гамма-спектрометрического, атомно-абсорбционного и термического анализов использован кластерный анализ. Кластер-анализ *R*-типа разбивает выборку химических анализов проб донных отложений на группы и проводит непосредственную корреляцию между изучаемыми химическими элементами (рис. 2). На дендрограмме кластера выделяются три группы макро- и микроэлементов с отрицательными коэффициентами корреляции между группами, и обособленно рассполагаются уран и кадмий. В первой группе представлены такие породообразующие элементы, как K, Al, Si, Fe, составляющие минералы терригенной (обломочной) части донного осадка и отражающие состав кварца, полевых шпатов и слюды. К ним добавляются практически все изученные микро-

Рис. 2. Дендрограмма кластер-анализа *R*-типа макро- и микроэлементов.

Zol — зольность донного осадка.

элементы. Их концентрации в осадке возрастают в соответствии с увеличением зольности образца. Вторая группа Ca, Sr, Mn — элементы, которые входят в состав карбонатов, т.е. их содержания зависят от наличия в донных отложениях карбонатных минералов. К третьей группе относятся органогенные элементы (C, P, H, N, S) и ртуть, которая, по-видимому, содержится в осадке в виде металлоорганических соединений.

Обломочный материал поступает в донный осадок за счет его приноса в озера речными, снеговыми и дождевыми потоками, ветрового переноса выдуваемого из почв мелкозема, поэтому проведено

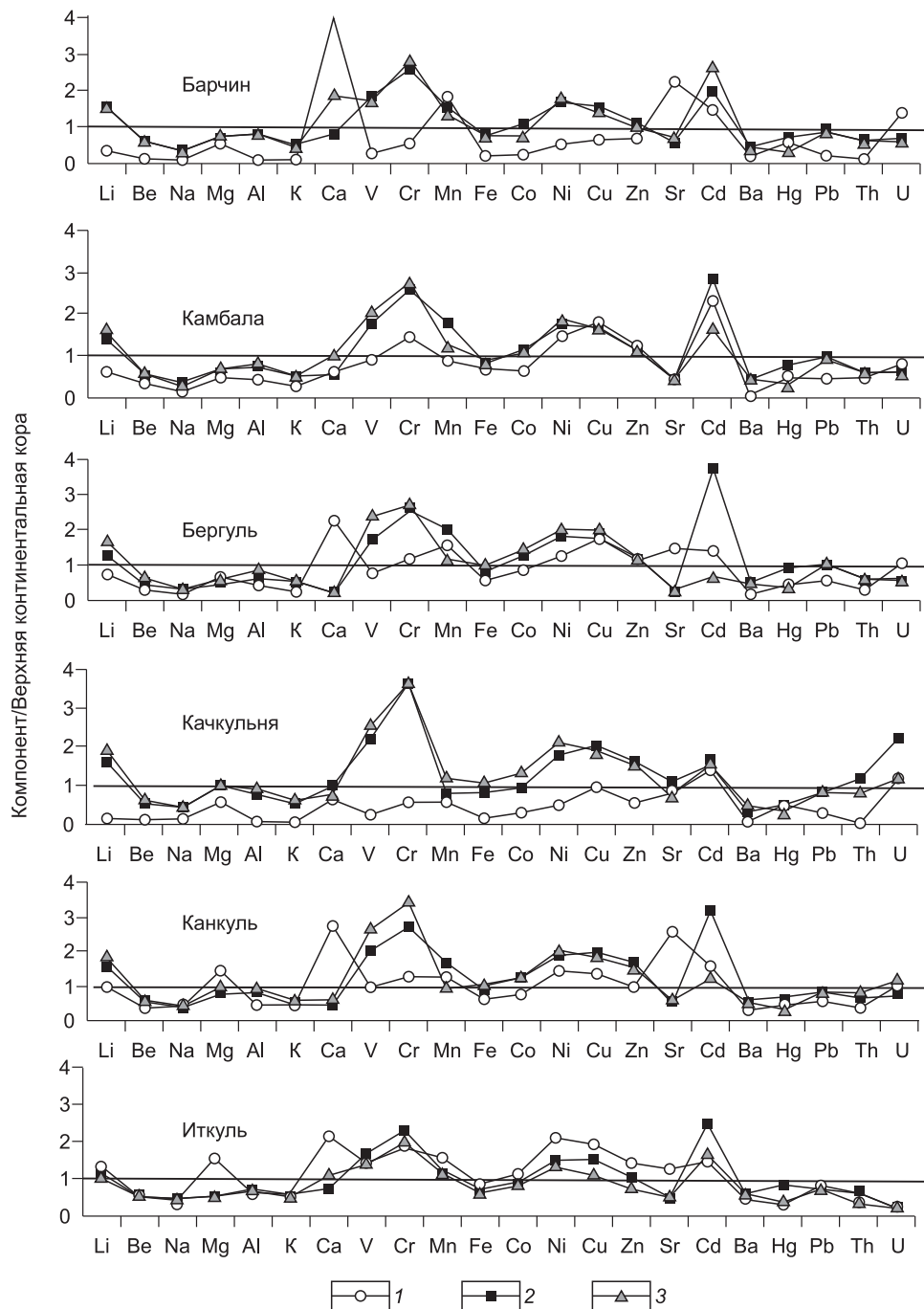


Рис. 3. Усредненные содержания элементов в сапропелях озер, почвах их водосборных площадей и почвообразующем субстрате, нормированные к значениям концентраций верхней континентальной коры [Wedepohl, 1995] в озерах Барчин, Камبالа, Бергуль (Омь-Тартаско-Васюганской межгрядно-лощинной системы) и Качкульня, Канкуль, Иткуль (Иткульской межгрядно-лощинной системы).

1 — сапрпель, 2 — почва, 3 — субстрат.

сравнение содержаний элементов в сапропелевых отложениях озер с уровнями их концентраций в почвах водосборных площадей и почвообразующем субстрате. Установлено, что содержания элементов в сапропелевых отложениях находятся на уровне значений регионального фона для малых озер Сибири [Страховенко, 2011]. Проведено сопоставление средних содержаний элементов в различных компонентах озерных систем (субстрат—почва—донный осадок) в двух группах озер, расположенных в Иткульской (Качкулья, Канкуль, Иткуль) и в Омь-Таргаско-Васюганской (Барчин, Камбала и Бергуль) межгрядно-лощинных системах (рис. 3). Тренд распределения элементов значимо не отличается в почвах водосборных площадей и почвообразующем субстрате для всех изученных озер, что подчеркивает еще раз однородность почвообразующих пород на территории Барабинской равнины. В сравнении с составом верхней континентальной коры в почвообразующих породах выявлены более высокие концентрации V, Cr, Ni, Cu, Co, Zn, Li, Cd. Повышенные концентрации этих же элементов наследуются минеральным составом почв. В сапропелевых отложениях зафиксированы более высокие концентрации Ca, Sr, Mn в оз. Барчин, и Ca, Mg, Mn, Sr в озерах Бергуль, Канкуль, Иткуль, в которых, по данным РФА, в донных отложениях присутствует кальцит. Наличие в осадке значительных количеств органического вещества, которое является разубоживающим материалом относительно элементов обломочной части, определяет более низкие концентрации элементов в донных илах относительно их содержаний в почвах водосборных площадей (за исключением U, Cd, Hg). Установлено избыточное накопление в процессе современного осадкообразования U и иногда Hg, Cd, что, скорее всего, связано с поступлением этих элементов не только с терригенным материалом в виде взвесей с водосборных площадей, но и с их биохимическим осаждением из воды озер. Из всех химических элементов Cd и Hg обладают максимальной способностью к ковалентному связыванию с белками [Техногенез..., 2003]. Поэтому при разложении органического вещества Cd и Hg попадают в поровые воды и включаются снова в миграционный процесс. Уран накапливается в донных отложениях, во-первых, в озерах, в которых pH воды > 8.5. Такие физико-химические свойства воды благоприятствуют высокой подвижности уранил-карбонатных соединений Na, которые становятся неустойчивыми при pH > 9 с образованием плохо растворимых оксидов урана $Na_4 [UO_2 (CO_3)_3] + 2NaOH \rightleftharpoons UO_3 + 3Na_2CO_3 + H_2O$. Во-вторых, в восстановительной обстановке при нейтральном или слабощелочном pH в озерах с застойным гидродинамическим режимом в присутствии гниющего органического вещества происходит восстановление U, ранее сорбированного коллоидными частицами из воды [Титаева, 2005]. Восстановительная обстановка осадкообразования в данных озерах подтверждается значениями геохимических индексов и визуальными наблюдениями в полевых условиях при отборе осадков (окисление осадка на воздухе, сильный запах сероводорода). Значения геохимических индексов V/Cr и Ni/Co в исследуемых сапропелях озер равны 1 ± 0.1 и 2.5 ± 0.2 соответственно, а индекс $V/(Ni + V)$ варьирует от 0.62 до 0.70. Восстановительная обстановка с сероводородом подтверждается для сапропелевых залежей и данными рентгеноструктурного анализа — наличие пирита.

Изучение образцов донных отложений методом сканирующей электронной микроскопии показало наличие пирита в органической матрице сапропеля в виде одиночных фрамбоидов и их скоплений, кристаллов и групп кристаллов различного габитуса, начиная с самых верхних слоев осадка (рис. 4, А и Б). Можно полагать, что образование пирита происходит за счет процессов сульфатредукции. В сапропелевых отложениях озер Барчин, Бергуль кроме пирита выявлены зональные сферолиты кальцита размерностью от 2 до 60 мкм (см. рис. 4, В). Обломки скелетов биоты и раковин в озерах Барчин и Куклей сложены кальцитом. В других озерах скелеты биоты сложены аморфным кремнеземом или органическим веществом с незначительной примесью кальция, кремния. Минеральная часть осадков представлена отдельными неокатанными обломками кварца, полевых шпатов, слюд и хлоритов размерностью менее 25 мкм (см. рис. 4). Плагноклаз иногда замещается эпидотом, хлоритом, а слюды — иллитом. В виде одиночных неокатанных зерен встречены акцессорные минералы: ильменит, магнетит, рутил, циркон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В малых озерах Сибири созданы благоприятные условия развития живых организмов. Анаэробная среда на границе фаз вода—осадок способствует массовому захоронению органического вещества на фоне механического накопления терригенного материала. Сопоставления полученных аналитических данных позволило определить типы сапропелевых отложений изученных озер.

Сапропелевые илы наследуют содержания элементов в почвах и почвообразующих породах, наличие в осадке значительных количеств органического вещества определяет более низкие их концентрации относительно их содержаний в почвах водосборных площадей (за исключением U, Cd, Hg и Ca, Sr, Mn). Выявлено биохимическое образование пирита и кальцита в донных отложениях озер. Образование в сапропелевых отложениях озер Барчин, Бергуль, Канкуль, Иткуль кальцита определяет в них высокие концентрации Ca, Sr, Mn, Mg.

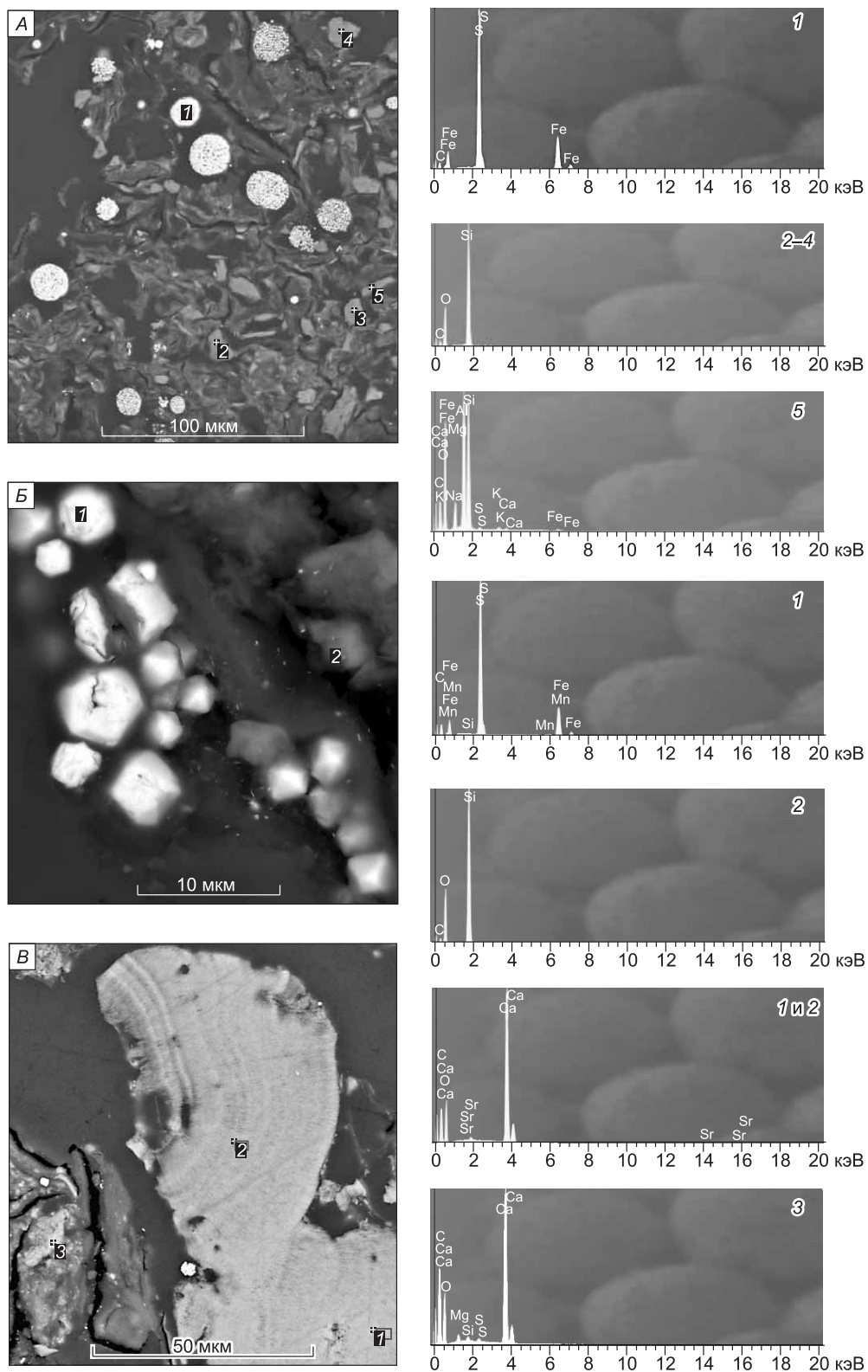


Рис. 4. Электронные микрофотографии сапропеля и электронно-дисперсионные спектры, полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 3.

A — оз. Камбала, россыпь пиритовых фрамбоидов, 1 — пиритовый фрамбоид, состоящий из кубических микроиндивидов, 2 — 4 — обломки кварца, 5 — хлорит; *B* — оз. Барчин, россыпь одиночных кристаллов пирита октаэдрического и пентагонального габитуса, 1 — пирит, 2 — кварц; *B* — оз. Барчин, срастание зонально-концентрических сферических индивидов кальцита, 1 — 2 — сферический кальцит, 3 — кальцит.

Сравнительный анализ данных по анионному составу вод в сопоставлении с органоминеральным составом сапропелей показал, что малозольный биогенный сапропель образуется в озерах, в водах которых присутствует значительное количество растворенного органического вещества и среди анионов доминирует НСО_3^- . Влияние катионного состава вод (натрия, кальция, магния) на состав сапропеля не выявлено. В связи с этим наиболее перспективными сапропелевыми озерными системами являются озера Канкуль, Качкуль, Бергуль, Барчин, Камбала.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН № 125 и проекта РФФИ № 13-05-00341 а.

ЛИТЕРАТУРА

Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1970, 413 с.

Безматерных Д.М. Оценка экологического состояния водоемов разной степени минерализации по структурным характеристикам зообентоса (на примере озер юга Западной Сибири) // *Фундаментальные проблемы изучения и использования воды и водных ресурсов: Материалы науч. конф.* Иркутск, ИГ СО РАН, 2005, с. 395—397.

Борзенко С.В., Замана Л.В. Сульфатредукция как фактор формирования содовых вод озера Доронинское (Восточное Забайкалье) // *Вестник ТГУ*, 2008, № 312, с. 188—193.

Водоемы Алтайского края: биологическая продуктивность и перспективы использования / Л.В. Веснина, В.Б. Журавлев, В.А. Новоселов, З.И. Новоселова, А.А. Ростовцев, В.П. Соловов, Т.Л. Струденикина. Новосибирск, Наука, 1999, 284 с.

Гавшин В.М., Захаров В.А. «Баженовиты» на норвежском континентальном шельфе // *Геология и геофизика*, 1991 (1), с. 62—71.

Ермолаев В.И. Водоросли и их роль в экосистеме водоемов // *Материалы II Всероссийской конференции «Водоросли: проблемы таксономии, экологии и использование в мониторинге»* (5—9 октября 2009 г. Сыктывкар, Республика Коми), Россия, Сыктывкар, 2009, с. 74—76.

Ермолаев Н.П., Чиненов В.А., Хорошилов В.Д., Матвейко П.Е. Металлы и органическое вещество в процессе преобразования биогенных осадков // *Развитие идей В.И. Вернадского в геологических науках*. М., Наука, 1991, с. 58—70.

Заславский Е.М. Гуминовые вещества морских донных отложений / Гуминовые вещества в биосфере. М., Наука, 1993, с. 57—66.

Зятькова Л.К., Лесных И.В. Электронная библиотека СГГА: Монография. В 2-х т. Т. 2. Новосибирск, СГГА, 2004, 316 с.

Караваев Н.М., Вернер Р.А., Королева К.И. О составе и химической природе сапропелевых кислот // *Докл. АН СССР*, 1964, т. 156, № 4, с. 877—879.

Кривонос О.И. Разработка нового подхода к комплексной переработке сапропелей: Автореф. дис. ... к.х.н. Омск, 2012, 39 с.

Курзо Б.В., Гайдукевич О.М., Кляуззе И.В., Зданович П.А. Особенности формирования вещественного состава сапропеля органического типа в озерах различных регионов Беларуси // *Природопользование*, 2012, вып. 21, с. 183—190.

Левшенко Т.В. Роль органического вещества при метаморфизации химического состава поровых вод современных бассейнов седиментации // *Геология нефти и газа*, 1981, № 04, с. 21—25.

Лопотко М.З. Методические указания по поискам и разведке озерных месторождений сапропелей БССР. Минск, Наука, 1986, 184 с.

Лопух П.С., Якушко О.Ф. Общая лимнология. Минск, Наука, 2011, 248 с.

Митрофанова Е.Ю. Фитопланктон озер разной минерализации (на примере р. Касмалы) // *Вестник Алтайского государственного аграрного университета*, 2010, т. 68, № 6, с. 67—72.

Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А., Кудрявцева Л.П., Былиняк Ю.А., Сандимиров С.С. Зональные особенности формирования химического состава вод малых озер на территории европейской части России // *Водные ресурсы*, 2006, т. 33, № 2, с. 163—180.

Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Химический состав органических и минеральных веществ иловых донных отложений незагрязненных водных объектов // *Водные ресурсы*, 2006, т. 33, № 1, с. 71—77.

Плаксин Г.В., Кривонос О.И. Термохимическая переработка озерных сапропелей: состав и свойства продуктов // *Российский химический журнал*, 2007, т. 11, № 4, с. 140—147.

Савченко Н.В. Озера южных равнин Западной Сибири. Новосибирск, ИПиА СО РАН, 1997, 300 с.

Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1962, 550 с.

Страхов Н.М., Бродская Н.Г., Князева Л.М., Разживина А.Н., Ратеев М.А., Сапожников Д.Г., Шишова Е.С. Образование осадков в современных водоемах. М., АН СССР, 1954, 791 с.

Страховенко В.Д. Геохимия донных отложений малых континентальных озер Сибири: Автореф. дис. ... д.г.-м.н. Новосибирск, 2011, 36 с.

Техногенез и биохимическая эволюция таксонов биосферы. М., Наука, 2003, 351 с.

Титаева Н.А. Геохимия природных радиоактивных рядов распада. М., ГЕОС, 2005, 226 с.

Холодов В.Н. Геохимия осадочного процесса / Ред. Ю.Т. Леонов. М., ГЕОС, 2006, 608 с.

Штин С.М. Озерные сапропели и основы их комплексного освоения / Ред. И.М. Ялтанц. М., Изд-во Московского государственного горного университета, 2005, с. 373.

Kleinert M., Barth T. Towards a lignin-cellulosic biorefinery: direct one-step conversion of lignin to hydrogen-enriched biofuel // Energy & Fuels, 2008, № 22, p. 1371—1379.

Wedepohl K.H. The composition of the continental crust // Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, v. 59, № 7, p. 1217—1232.

*Рекомендована к печати 11 октября 2013 г.
М.И. Кузьминым*

*Поступила в редакцию
8 мая 2013 г.*